

Einfluß der molekularen Umgebung auf Struktur und Reaktivität

Gutmann, Viktor

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 28, 1977,
S.7-22



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Einfluß der molekularen Umgebung auf Struktur und Reaktivität

Von **Viktor Gutmann**

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien

1. Strukturvariabilität

Verständnis und Kontrolle chemischer Reaktionen erfordern die Kenntnis der Wirkung der molekularen Umgebung auf die Moleküle, welche bisher meist so betrachtet wurden, als befänden sie sich im Vakuum. Tatsächlich werden aber Struktur und Reaktivität durch die molekulare Umgebung mitgeprägt, und für jedes Molekül gibt es eine Vielfalt unterscheidbarer Strukturen, was wir als Strukturvariabilität bezeichnen mögen. In der Chemie werden wohl die durch chemische Wechselwirkungen bedingten Veränderungen der Elektronendichten in Betracht gezogen, doch wird den damit verbundenen Veränderungen der Kernlagen, wie sie in veränderten Bindungslängen und Bindungswinkeln zum Ausdruck kommen, in der Regel keine Beachtung geschenkt.

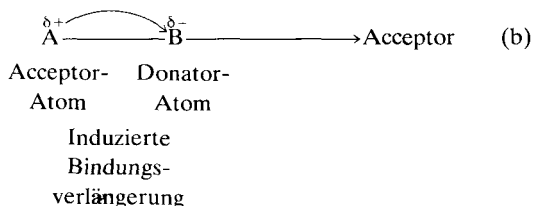
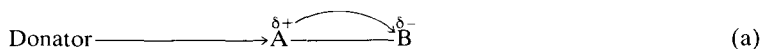
Wir wollen uns im folgenden einer vergleichenden Betrachtungsweise bedienen, in welcher gerade die durch Veränderung der molekularen Umgebung hervorgerufenen strukturellen Veränderungen berücksichtigt werden.

Eine molekulare Wechselwirkung möge als das Ergebnis des Wechselspieles zwischen einem Elektronendonator und einem Elektronenacceptor aufgefaßt werden. Die Ladungsdichteveränderung ist das Ergebnis sowohl des Ladungsüberganges vom Donor zum Acceptormolekül als auch der wechselseitigen Polarisierungseffekte. Diese beiden Effekte können voneinander nicht getrennt werden. Es ist daher zweckmäßig, die Summe dieser Effekte als Ergebnis der Donor-Acceptor-Wechselwirkung zu beschreiben.

Die Veränderungen des Ladungsdichtemusters erfolgen sowohl innerhalb der Donor, als auch innerhalb der Acceptorkomponente, welche zu einer neuen Einheit „verschmelzen“. Die Veränderungen der internuklearen Abstände und die damit im Zusammenhang stehenden veränderten spektroskopischen Eigenschaften werden mit thermodynamischen und kinetischen Größen sowie mit geeigneten empirischen Parametern in Beziehung gesetzt¹⁾. Damit wird eine vergleichende Betrachtungsweise geboten, welche weitgehend frei von hypothetischen Vorstellungen ist, da sie auf dem Vergleich experimentell feststellbarer und überprüfbarer phänomenologischer Kriterien beruht¹⁾.

Ein Elektronendonator greift in der Regel an einem heteronuklearen Substrat $A-\overset{\delta+}{B}-\overset{\delta-}{C}$ am elektronenarmen Bereich (A) und ein Elektronenacceptor am elektronenreichen (B) an. Durch jeden dieser Vorgänge wird Elektronenladung von A nach B verschoben und die Bindungspolarität erhöht. Hierdurch wird die Bindungs-

länge $A-B$ vergrößert²⁾, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob es sich um koordinationschemische, Redox- oder van der Waalssche Wechselwirkungen handelt¹⁾:

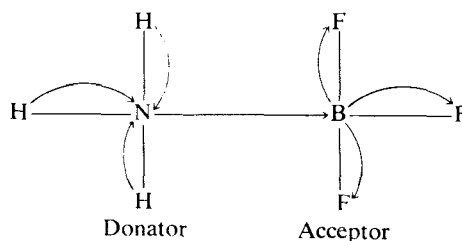
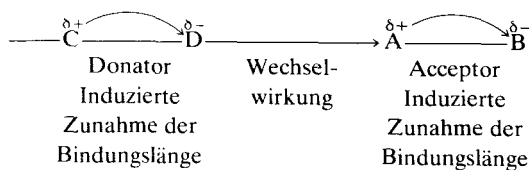


Die Bindungsverlängerung soll durch einen gebogenen Pfeil dargestellt werden, welcher in die Richtung der Elektronenverschiebung entlang der Bindung weist. Diese Formulierung weicht von derjenigen der induktiven Effekte in der organischen Chemie dadurch ab, daß auch die Veränderungen der Partialladungen und der Kernlagen zum Ausdruck gebracht werden¹⁾.

Im Fall (a) wird die negative Partialladung an B erhöht und damit auch seine nukleophile Eigenschaft, während im Fall (b) die positive Partialladung an A vergrößert und damit seine elektrophile Eigenschaft erhöht werden. Das chemische Reaktionsverhalten wird durch die Vergrößerung der Bindungslängen verändert. Bei starkem Angriff von Donator oder Acceptor kommt es zur Heterolyse der Bindung unter Bildung von koordinierten (solvatisierten) Ionen (Ionisation³⁾).

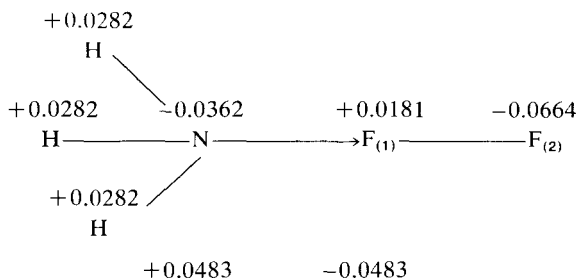
Als 1. Regel gilt¹⁾⁴⁾: Durch Donator-Acceptor-Wechselwirkung werden die benachbarten σ -Bindungen verlängert.

Beispielsweise werden durch Wechselwirkung zwischen NH_3 und BF_3 sowohl die H-N-Bindungen als auch die B-F-Bindungen verlängert:



Für die Anwendung dieser Regel ist es nicht einmal erforderlich, festzustellen, welches der beiden Moleküle als Donor, bzw. Acceptor fungiert!

Die 1. Regel steht im Einklang mit den Ladungsdichteänderungen, welche durch die Donor-Acceptor Wechselwirkung hervorgerufen werden: Quantenchemische Berechnungen zeigen, daß am Donoratom die negative Partialladung erhöht wird, da die an den Acceptor abgegebene negative Ladung dadurch überkompensiert wird, daß diese aus anderen Bereichen des Donatormoleküls abgezogen wird. Beispielsweise werden aufgrund quantenchemischer Berechnungen bei der Wechselwirkung zwischen NH_3 und F_2 0.0483 Ladungseinheiten vom Donor zum Acceptor übertragen⁵⁾. Gleichzeitig werden je 0.0282 Ladungseinheiten von jedem H-Atom an das N-Atom geführt, so daß an letzterem eine Erhöhung der negativen Partialladung um 0.0362 Elektron erfolgt: die N-H-Bindungen werden entsprechend gedehnt. Dieser Effekt wird auch als „Aufstauereffekt“ negativer Ladung am Donor-Atom bezeichnet⁶⁾.



Die vom Acceptoratom empfangene negative Ladung wird an andere Bereiche des Acceptoratoms weitergegeben, wobei sogar ein Teil der ursprünglichen (geringen) Elektronendichte am Acceptoratom mitgeführt wird. Durch diesen „Mitführungseffekt“ kommt es zur Erhöhung der positiven Partialladung am Acceptoratom selbst und die von ihm ausgehenden Bindungen werden verlängert^{1) 6)}. In unserem Beispiel werden 0.0483 Elektron vom Acceptoratom $\text{F}_{(1)}$ übernommen, aber 0.0664 Elektron an das Endatom $\text{F}_{(2)}$ des Acceptormoleküls weitergegeben.

Die vor allem in der organischen Chemie übliche Darstellung der durch molekulare Wechselwirkungen veränderten Ladungsverhältnisse, z. B.



entspricht daher nicht den Gegebenheiten und ist durch folgende zu ersetzen:



In quantitativer Hinsicht bietet die Regel einen Zusammenhang zwischen der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung und den induzierten Verlängerungen der unmittelbar benachbarten Bindungen: Je kürzer die Donor-Acceptor Bindung, umso größer die induzierten Bindungsverlängerungen¹⁾⁴⁾. Abb.1 zeigt die Beziehung zwischen $O \rightarrow C$ Bindungslänge und $\rightarrow C=O$ Bindungslänge, wie sie auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für eine Reihe von nukleophil angegriffenen organischen Carbonylverbindungen aufgefunden wurden⁷⁾⁸⁾.

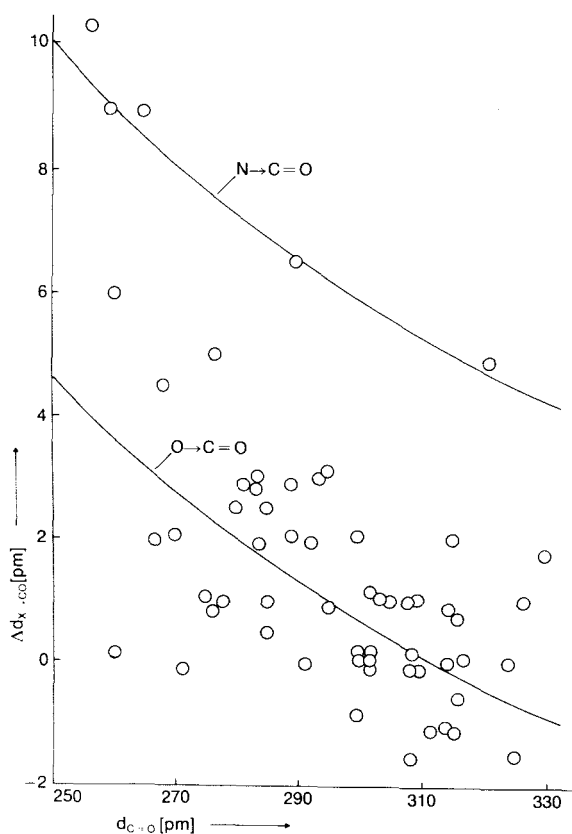
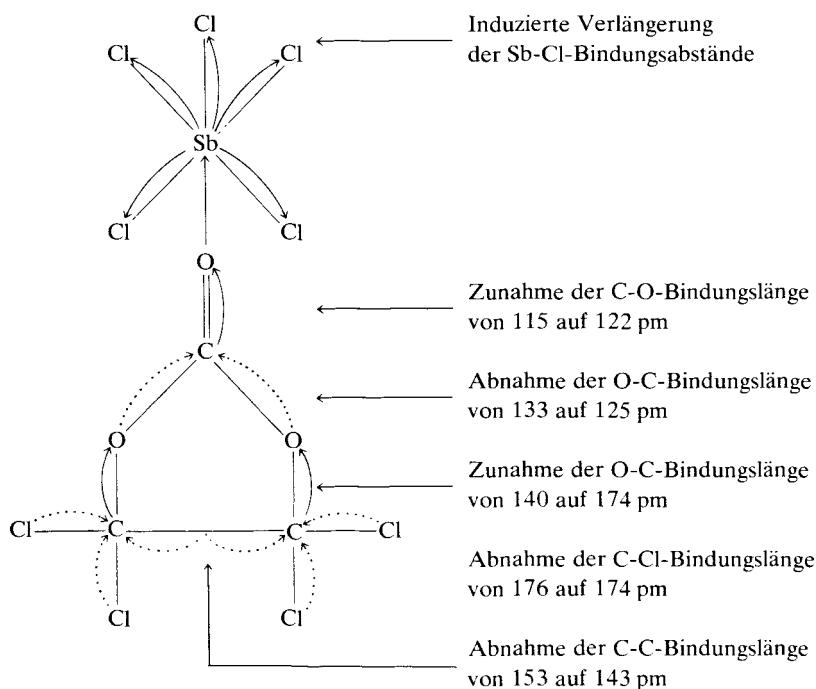


Abb. 1

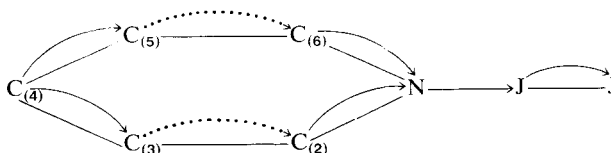
Zusammenhang zwischen „intermolekularem“ $O \rightarrow CO$ bzw. $N \rightarrow CO$ und intermolekularen $C=O$ Bindungslängen in Aceton nach Koordination.

Bindungslängenveränderungen erstrecken sich grundsätzlich auf den Gesamtbereich des Systems. Die *2. Regel* besagt, daß durch Elektronenverschiebung vom elektropositiven zum elektronegativen Atom eine Bindungsverlängerung und durch eine solche von elektronegativeren zum elektropositiveren eine Bindungsverkürzung erfolgt. Letztere möge durch einen gebogenen strichlierten Pfeil in Richtung der Elektronenverschiebung kenntlich gemacht werden. Beispielsweise treten als Folge der $O \rightarrow Sb$ -Koordinaten folgende Abstandsveränderungen auf⁹⁾:



Nicht immer ganz so übersichtlich sind die Verhältnisse bei Molekülen mit homonuklearen Bindungen, wie dies häufig in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen der Fall ist. In vielen Fällen wird einer Bindungsverkürzung eine Bindungsverlängerung folgen und umgekehrt. Die Veränderungen der Elektronendichten bei der Wechselwirkung von Pyridin mit Jod ergeben sich aus ^{13}C NMR-Messungen¹⁰⁾. Die 2 und 6 C-Atome und in höherem Ausmaß das 4 C-Atom zeigen Verschiebungen zu niedrigerem Feld im Bezug auf freies Pyridin, während die 3 und 5 C-Atome Verschiebungen zu höherem Feld erleiden. Diese Veränderungen, welche ursprünglich einem magnetischen Anisotropieeffekt zugeschrieben worden waren, korrelieren mit den ^1H chemischen NMR-Verschiebungen, woraus sich ergibt, daß $\text{C}_{(2)}$ und $\text{C}_{(6)}$ in ihren positiven Partialladungen erhöht, $\text{C}_{(3)}$ und $\text{C}_{(5)}$ in den negativen Partialladungen

erhöht werden und $C_{(4)}$ eine stärkere Erhöhung der positiven Partialladung erhält. Demnach werden durch die Wechselwirkung $N \rightarrow J - J$ nicht nur die $J - J$ Bindungslänge erhöht, sondern auch die Bindungslängen $C_{(2)} - N$ und $C_{(6)} - N$. Verkürzt werden die benachbarten Bindungen, nämlich $C_{(3)} - C_{(2)}$ und $C_{(5)} - C_{(6)}$, während ihre benachbarten Bindungen $C_{(4)} - C_{(3)}$ und $C_{(4)} - C_{(5)}$ verlängert werden¹⁾.



Durch jede Donor-Acceptor Wechselwirkung werden die Koordinationszahlen am Donoratom und am Acceptoratom erhöht: Daher kann die erste Regel vom koordinationschemischen Standpunkt folgendermaßen formuliert werden: *Erhöhung der Koordinationszahl führt zur Verlängerung der am Koordinationszentrum vorhandenen Bindungen*¹⁾ (3. Regel).

Diese Regeln bieten einen Leitfaden, an dem sich Chemiker und Physiker orientieren können. Die universelle Anwendbarkeit der Regeln beruht auf folgenden Umständen¹¹⁾: Sie sind *unabhängig von der Interpretation der chemischen Bindung*, da sie nichts über die Bindung selbst, sondern nur über ihre Veränderungen aussagen. Daher gelten sie für ionische, kovalente, metallische, van der Waalsche und Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind in Einklang mit quantenchemischen Aussagen und können auf *starke* und schwache sowie auf Wechselwirkungen in homogenen und heterogenen Systemen angewendet werden.

2. Lösungsmiteleinflüsse auf Struktur und Reaktivität

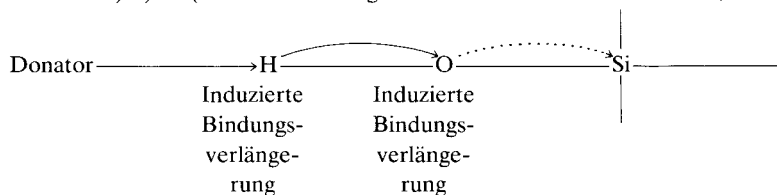
Zur Charakterisierung der nukleophilen bzw. elektrophilen Eigenschaften werden mitunter die Basen- bzw. Säurekonstanten in wässriger Lösung herangezogen. Diese Werte werden von spezifischen Hydratationsphänomenen mitbestimmt, so daß sie die Verhältnisse bei Abwesenheit von Wasser zum Beispiel in anderen Lösungsmitteln oder in der Gasphase, vielfach unrichtig wiedergeben.

Zur Kennzeichnung der nukleophilen Eigenschaften wurde ausgehend von der qualitativen Reihung der Stärke von Lewis Basen auf Grund kalorimetrischer Messungen gegenüber $SbCl_5$ ¹²⁾ die Donorzahl (DN) abgeleitet¹³⁾. Unter der Donorzahl, auch Donizität genannt, wird der Zahlenwert der Enthalpieänderung in kcal/mol bei der Reaktion des Donors mit $SbCl_5$ in hochverdünnter Lösung von Dichloräthan verstanden.

Die elektrophile Eigenschaft (eines Acceptors) wird durch die sogenannte Acceptorzahl AN angegeben. Diese beruht auf Messung der chemischen NMR-Verschiebung von ^{31}P in Et_3PO im Überschuß des Acceptors. Die chemische Verschiebung gegenüber $SbCl_5$ wurde gleich 100 gesetzt¹⁴⁾.

Erst diese Ergebnisse¹⁴⁾ haben gezeigt, daß für die Acceptoreigenschaften näherungsweise auch die Z-Werte nach Kosower¹⁵⁾ 16), die Y-Werte nach Grunwald und Winstein¹⁷⁾ sowie die E_T -Werte nach Dimroth und Reichardt¹⁸⁾ herangezogen werden können, welche bisher unrichtigerweise als Maß der „Lösungsmittelpolarität“ oder der „ionisierenden Eigenschaften“ eines Lösungsmittels gehalten wurden.

Aufgrund der NMR-Spektren von Silanolen und Silylaminen in verschiedenen Lösungsmitteln ergibt sich, daß die Erhöhung der Elektronendichte am Si (Verkürzung der Si-O-Bindung als Folge der durch Koordination eines Donators induzierten O-H-Bindungsverlängerung) umso größer ist, je höher die Lösungsmittel-donizität¹⁸⁾ 19) ist (lineare Beziehung zwischen DN und ^{29}Si NMR-shift).



Die Anwendung der Donorzahl bewährt sich auch zum Verständnis der Solvation harter Kationen. Die ^{23}Na -NMR-chemischen Verschiebungen von NaClO_4 in verschiedenen Lösungsmitteln stehen in linearer Beziehung zur Donorzahl des Lösungsmittels²⁰⁾. Gleichfalls lineare Beziehungen bestehen zwischen der Donorzahl des Lösungsmittels und der freien Überführungsenthalpie von Kationen, z.B. K^+ (Abb. 2)²¹⁾. Dies zeigt, daß auch bei vorwiegend elektrostatischen Wechselwirkungskräften elektronische Veränderungen am Kation erfolgen, deren Ausmaß durch die Donorzahl des Reaktionspartners bestimmt wird.

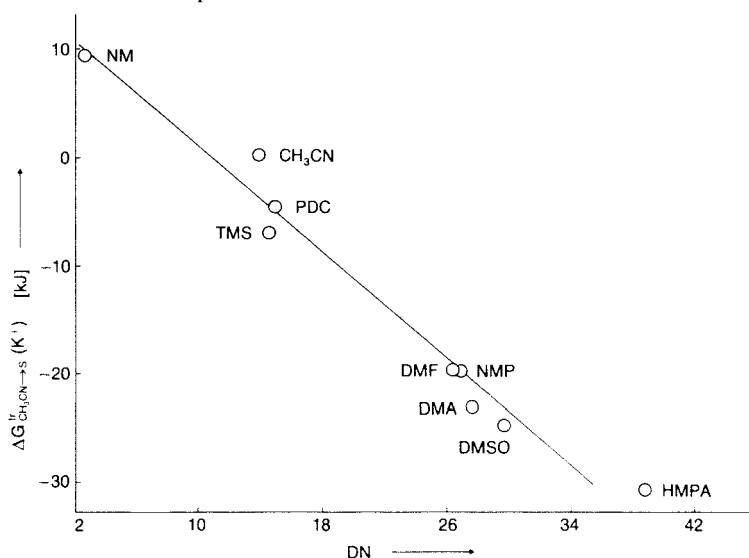


Abb. 2

Zusammenhang zwischen den freien Überführungsenthalpien des Kaliumions von Acetonitril in ein anderes Lösungsmittel und der Donorzahl des Lösungsmittels.

In analoger Weise bestehen lineare Beziehungen zwischen der Lösungsmittel-acceptorzahl und der freien Überführungsenergie der Anionen, z. B. dem Chloridion (Abb. 3)^{14) 22)}.

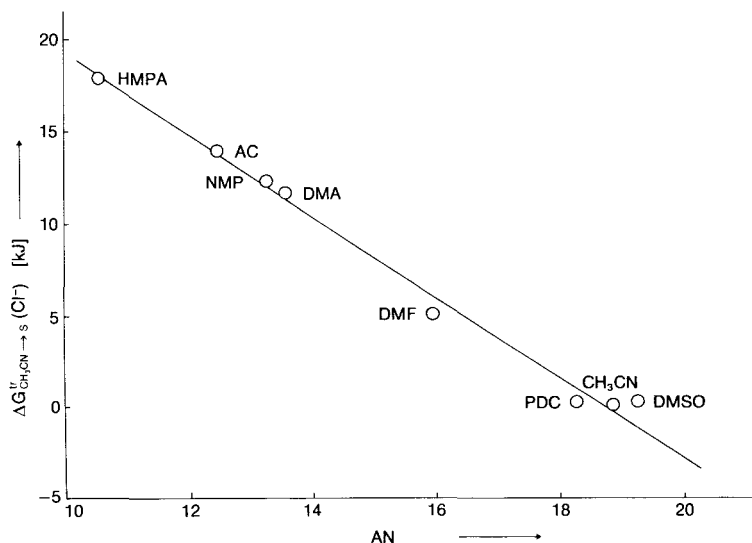
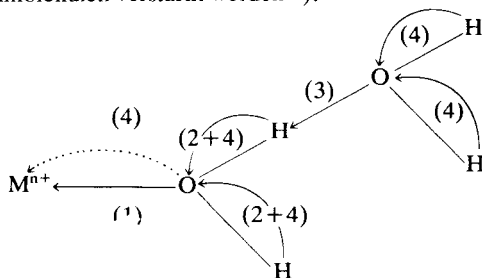


Abb. 3

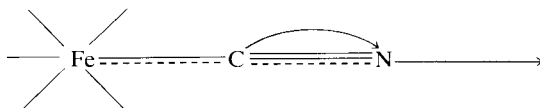
Zusammenhang zwischen den freien Überführungsenthalpien des Chloridions von Acetonitril in ein anderes Lösungsmittel und der Acceptorzahl des Lösungsmittels.

Die Funktionslehre²³⁾ stellt heraus, daß die Stärke einer Solvatbindung nicht nur vom Kation und den einzelnen Lösungsmittelmolekülen abhängt. In einem amphoteren Lösungsmittel werden nämlich weitere Solvatsphären aufgebaut, durch welche die Bindungen zwischen dem Kation und den in der innersten Sphäre gebundenen Lösungsmittelmolekülen verstärkt werden²⁴⁾:

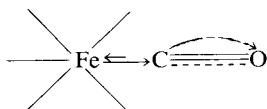


(1) Koordination in der inneren Sphäre, bedingt – (2) Induzierte Verlängerung der OH-Bindungen durch (1) – (3) Koordination in der äußeren Sphäre bedingt – (4) Induzierte Verkürzung der M-O-Bindung und induzierte Verlängerungen der OH-Bindungen.

Bei Anionen erfolgt die Verstärkung der Bindung in der inneren Sphäre durch Koordination von Elektronenpaaracceptoren in äußeren Sphären, zum Beispiel im Hexacyanoferration, wobei eine Beziehung besteht zwischen dem polarographischen Halbwellenpotential des Systems $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e$ und der Acceptorzahl^{14) 25)}.



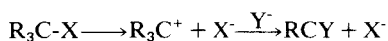
Die durch Koordination von π -Liganden erfolgenden elektronischen Veränderungen führen zu Ladungsverschiebungen vom Metallatom zu den Liganden. Man sollte daher das Metallatom als Donator und die CO-Gruppen als Acceptoren auffassen. Je stärker die CO-Gruppen an das Metall gebunden sind, d.i. je kürzer der Fe-C-Abstand, umso größer sind die induzierten Bindungsverlängerungen der CO-Gruppen⁴⁾.



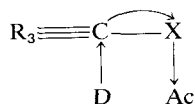
Je stärker eine Bindung polarisiert ist, umso leichter kann sie heterolysiert werden³⁾. Daher ist in Lösungsmitteln von vergleichbarer Acceptorzahl die Ionisationskonstante des Gelösten umso größer, je höher die Donizität des Lösungsmittels ist. Ein Solvens hoher Donorzahl und geringer Acceptorzahl stabilisiert die Kationen und gestattet damit die Bildung hochreaktiver Anionen. Andererseits werden die Anionen in einem Solvens hoher Acceptorzahl stabilisiert. Ein amphoterer Lösungsmittel wie das Wasser ist sowohl durch relativ hohe Donorzahl als auch durch eine hohe Acceptorzahl gekennzeichnet, so daß sowohl Kationen als auch Anionen stabilisiert werden.

Es mag hervorgehoben werden, daß mit Hilfe des erweiterten Donor-Acceptor Modelles die bis dahin überschätzte Rolle der Dielektrizitätskonstante des Mediums klar eingegrenzt wird. Ein kovalentes Substrat bildet durch koordinationschemische Wechselwirkungen in einem Medium geringerer Dielektrizitätskonstante Ionenassoziate, wie Ionenpaare, deren Anwesenheit für die dielektrisch bedingte Ionen-separierung erforderlich ist³⁾.

Die empirischen Lösungsmittelparameter eignen sich auch zur Beschreibung des Lösungsmiteleinflusses auf die Geschwindigkeit von Substitutionsreaktionen. Die Geschwindigkeit einer S_N1 Reaktion nimmt mit steigender Bindungspolarität der C-X-Bindung zu^{1) 22)}:



Sowohl die Donor-, wie auch die Acceptoreigenschaften des Lösungsmittels bestimmen die Polarität der C-X-Bindung:



Daher nimmt die Substitutionsgeschwindigkeit im allgemeinen sowohl mit steigender Donorzahl als auch mit steigender Acceptorzahl des Lösungsmittels zu¹⁾. Der Einfluß der Donorzahl ist umso geringer, je schwächer die elektrophilen Eigenschaften des C-Atoms. Für die Solvolyse von *p*-Methoxyneophyltosylat²⁷⁾ (sehr schwache elektrophile Eigenschaft des C-Atoms) tritt der Einfluß der Donorzahl soweit zurück, daß eine lineare Beziehung besteht zwischen dem Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten und Acceptorzahl¹⁾ ²²⁾ Abb. 4).

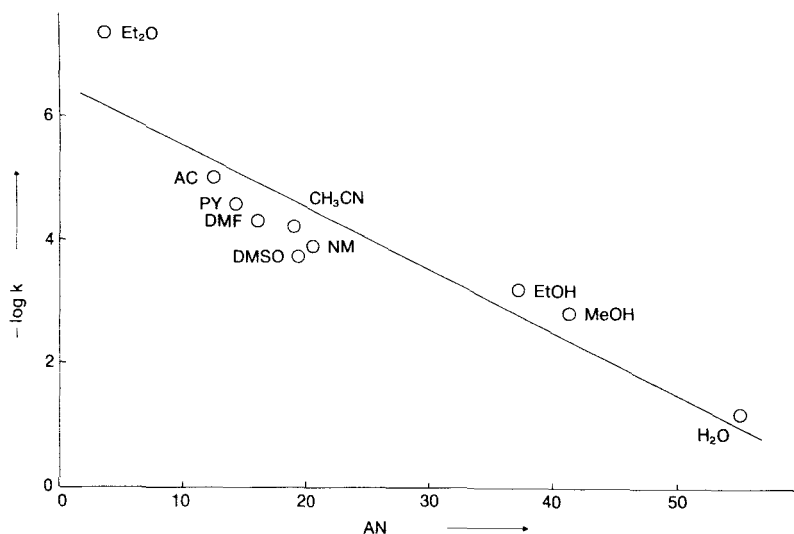
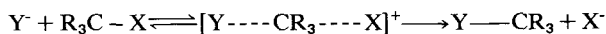


Abb. 4

Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizient der Substitution von *p*-Nitrofluorbenzol mit Azidionen und der Acceptorzahl des Lösungsmittels.

Für eine S_N2 Reaktion besteht ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Substitutionsgeschwindigkeit und Acceptorzahl, doch wird die Reaktion durch abnehmende Acceptorzahl beschleunigt. Für die Reaktion



wird die Geschwindigkeit nämlich wesentlich mitbestimmt durch die Donoreigenschaften von Y^- , welche umso stärker sind, je schwächer dieses solvatisiert ist, d.h. je kleiner die Acceptorzahl des Lösungsmittels. Eine entsprechende lineare Beziehung zwischen Substitutionsgeschwindigkeit und Acceptorzahl¹⁾ besteht z.B. für die Reaktion (Abb. 5)²⁾:

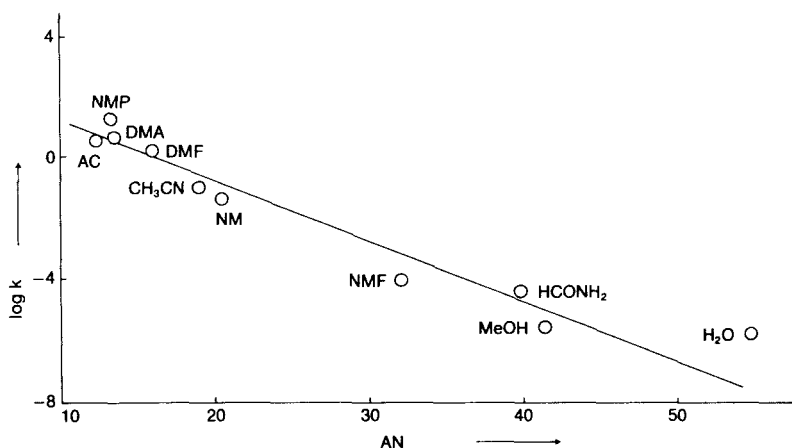
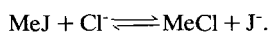


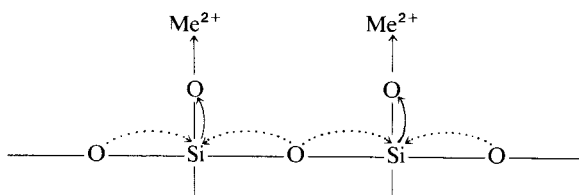
Abb. 5

Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskoeffizient der Substitution von Jodid durch Chloridionen und der Acceptorzahl des Lösungsmittels.

3. Strukturvariabilität in Kristallen und an Kristalloberflächen

Die „intramolekularen“ Bindungslängen in einem Molekülgitter sind immer größer als in den betreffenden Molekülen im Gaszustand. Im gasförmigen Jod ist die Bindungslänge 267 pm, im Kristall jedoch 272 pm. Die Unterschiede der Bindungslängen zwischen Gasphase und Ionenkristall sind bedeutend größer. Der K-Cl Abstand im gasförmigen KCl-Molekül beträgt 267, im Kristall aber 315 pm.

Die Si-O-Abstände in Silikaten werden durch die Kationen entscheidend mitbestimmt. Je stärker die Acceptoreigenschaften der Kationen, umso kürzer werden die O→Me-Bindungen und umso länger die benachbarten Si—O-Bindungen. In Kettensilikaten werden die Si—O-Kettenbindungen durch zunehmende Acceptorstärke von Me^{n+} entsprechend gekürzt⁴⁾. Hierdurch kann das unterschiedliche Verhalten von Wollastonit und Hypersthen gegenüber Säuren zwanglos erklärt werden. Beide Minerale sind Kettensilikate, in ersterem sind vor allem Ca^{2+} -Ionen, in letzterem Fe^{2+} -Ionen an die Sauerstoffatome gebunden. Da das Ca^{2+} -Ion ein schwächerer Acceptor ist, als das Fe^{2+} , werden in ersterem alle induzierten Effekte schwächer ausgeprägt sein. In Wollastonit sind die Si—O-Kettenbindungen länger (leichter spaltbar) und die Kettensauerstoffatome stärker basisch (höhere negative Partialladung) als im Hypersthen. Daher wird Wollastonit durch Säuren leicht gespalten⁴⁾.



Die bemerkenswerte Distortabilität der Koordinationspolyeder von Cu(II)-Komplexen wurde vor kurzem dargelegt. Demnach besteht eine Beziehung zwischen den axialen und den äquatorialen Bindungslängen: Je kürzer die letzteren, umso länger die ersteren und umgekehrt (Abb. 6).

Auch das Verhalten von Kristallen unter Druck, vor allem das sogenannte Druck-Abstand-Paradoxon kann mit Hilfe des vorliegenden Modells zwanglos erklärt werden: Erhöhung des Druckes verkürzt die langen internuklearen Abstände, wodurch eine Verlängerung der relativ kurzen internuklearen Abstände induziert wird²⁹⁾.

Jede Kristalloberfläche stellt einen Bereich dar, an dem die Oberflächenatome kleinere Koordinationszahlen zeigen, als die Atome im Inneren des Kristallverbandes. Daher besteht an jeder reinen Kristalloberfläche eine Gitterkonstruktion, welche zur Oberflächenenergie in Beziehung steht: je stärker die Kontraktion, umso größer die Oberflächenenergie¹⁾. Zwischen der kontrahierten Oberfläche und den Gitterparametern im Inneren des Kristalles besteht eine Übergangszone, welche aus einer mehr oder weniger großen Zahl von Atomlagen besteht.

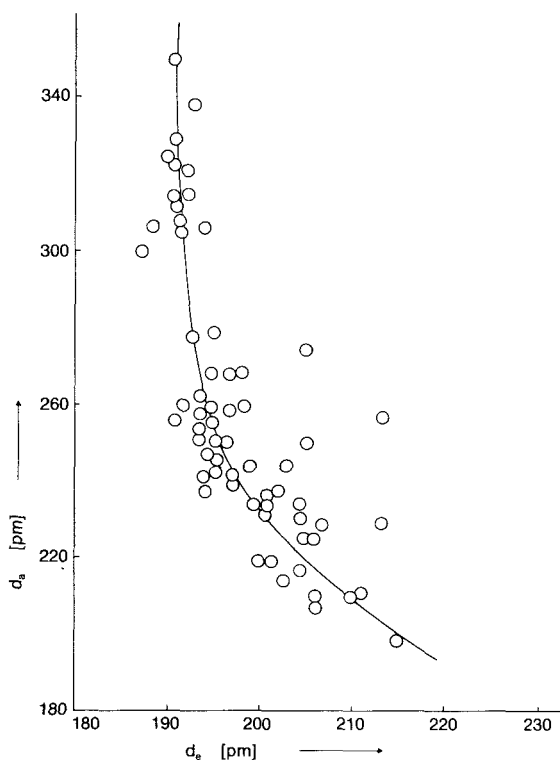


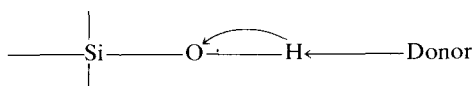
Abb. 6

Zusammenhang zwischen axialer Bindungslänge d_a und äquatorialer Bindungslänge d_e in kristallisierten Cu(II)-Komplexen.

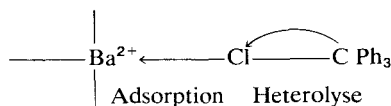
Je kleiner der Kristall, umso größer ist seine Oberfläche im Vergleich zu seinem Volumen und umso größer die Gitterkontraktion an der Oberfläche. Bei genügend kleiner Kristallgröße (etwa in der Größenordnung von 10000 pm Durchmesser) wird die Übergangszone bis in das Zentrum des Kristalles reichen, so daß überhaupt nicht mehr jene Gitterdimensionen erreicht werden, durch welche der Makrokristall gleicher Zusammensetzung gekennzeichnet ist. Ein Mikrokristall kann daher im Gegensatz zum Makrokristall nicht mehr durch räumliche Aneinanderlagerung von Elementarzellen mit identischen Dimensionen aufgebaut gedacht werden: Bei gleicher analytischer Zusammensetzung und bei gleichem Strukturtyp werden im Bereich kleinster Kristalle die Strukturen von der Teilchengröße abhängen¹⁾. Je kleiner der Kristall, umso ausgeprägter seine Reaktivität.

Der erste Schritt in Adsorptions- und Kristallwachstumserscheinungen ist die Bildung einer sogenannten Ad-Schichte, d.h. das Stattfinden „zwischenmolekularer“ Wechselwirkungen. Daher sind Adsorption und Kristallwachstum mit strukturellen Veränderungen verbunden.

Die Veränderungen an der Kristalloberfläche wurden durch Infrarotuntersuchungen der O-H-Bande an Aerosil zufolge Adsorption untersucht: Je größer die Donorstärke des adsorbierten Stoffes, umso größer ist die Dehnung der O-H-Bindung an der Oberfläche³⁰⁾:



Die Bindungsverlängerungen innerhalb des adsorbierten Stoffes zeigen sich besonders deutlich bei der Adsorption von Triphenylchlormethan an einer Bariumsulfatoberfläche, wobei Heterolyse eintritt, wie durch das Auftreten des Spektrums des Triphenylcarboniumions gezeigt wurde³¹⁾:



Aus der Tatsache, daß bei Desorption die Bindungslängen wieder verkürzt werden, folgt, daß jede Kristalloberfläche (einschließlich der Übergangszone) nicht absolut starr, sondern in gewissen Grenzen reversibel deformierbar ist¹⁾.

Die Strukturparameter von Oberflächenschichten werden bestimmt sowohl von der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen an der Grenzfläche, als auch von der Dicke der Oberflächenschichte: Die Gitterparameter in der Oberflächenschichte werden umso kleiner sein, je schwächer die Bindung an das Substrat und je dünner die Schichte¹⁾: Silber wird auf Graphit schwach gebunden, so daß die Ag-Ag-Abstände in der Oberflächenschichte kürzer sind als im Makrokristall³²⁾. Hingegen sind die Ag-Ag-Abstände in einer auf Silizium aufgetragenen Schichte (starke Wechselwirkung) länger, als im Silbermakrokristall³³⁾.

Hierdurch werden zahlreiche Phänomene einer strukturellen Interpretation zugänglich: z.B. der Trägereffekt in der Katalyse¹⁾, Epitaxieffekte, sowie Adhäsionserscheinungen.

4. Schlußbemerkungen

Ich habe versucht, auf den Einfluß der molekularen Umgebung auf Struktur und Reaktivität hinzuweisen. Mit Hilfe einfacher Regeln können die Veränderungen der Bindungslängen, wie sie durch molekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, qualitativ verstanden und vorhergesagt werden. Zahlreiche quantitative Beziehungen bestehen zwischen den vorgeschlagenen empirischen Lösungsmittelparametern,

nämlich der Donorzahl und der Acceptorzahl mit dynamischen, kinetischen und spektroskopischen Parametern. Zahlreiche Aspekte der molekularen Wechselwirkungen konnten im Rahmen dieses Vortrages nicht einmal erwähnt werden, so z. B. die Katalyse, die Folgerungen auf die Struktur des flüssigen Wassers und seiner Lösungen, sowie von Lösungsmittelgemischen oder die Anwendung auf biochemische Probleme.

Das erstaunlich einfache Bild, welches frei ist von hypothetischen Vorstellungen über die Natur der Wechselwirkungskräfte, ist grundsätzlich auf alle molekularen Wechselwirkungen anwendbar und eröffnet ein Verständnis über die Zusammenhänge von Struktur und Reaktivität.

Literatur

- ¹⁾ V. Gutmann, „The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions“, Plenum Press, N.Y., 1978.
- ²⁾ I. Lindqvist, „Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds“, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.
- ³⁾ V. Gutmann, Angew. Chem. **82**, 858 (1970).
- ⁴⁾ V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **15**, 207 (1975).
- ⁵⁾ L. A. Carreira und W. B. Person, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1485 (1972).
- ⁶⁾ V. Gutmann, Rev. Chim. Roum. **22**, 679 (1977).
- ⁷⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5065 (1973).
- ⁸⁾ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, Acta Cryst. **B 30**, 1517 (1974).
- ⁹⁾ H. Kietaihl, H. Völlenkle und A. Wittmann, Mh. Chem. **103**, 1360 (1972).
- ¹⁰⁾ J. P. Larkindale und P. J. Simkin, J. chem. Phys. **55**, 5048 (1971).
- ¹¹⁾ V. Gutmann, Electrochim. Acta **21**, 661 (1976).
- ¹²⁾ I. Lindqvist und M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. **14**, 453 (1960).
- ¹³⁾ V. Gutmann und E. Wyckera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).
- ¹⁴⁾ U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- ¹⁵⁾ E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5700 (1956).
- ¹⁶⁾ E. M. Kosower, Progr. Phys. Org. Chem. **3**, 81 (1956).
- ¹⁷⁾ E. Grunwald und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 8446 (1948).
- ¹⁸⁾ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Ann. Chem. **661**, 1 (1963).
- ¹⁹⁾ E. A. Williams, J. Cargidi, R. W. Larochelle, J. Organomet. Chem. **108**, 153 (1976).
- ²⁰⁾ R. H. Erlich, E. Roach und A. I. Popov, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4989.
- ²¹⁾ U. Mayer, Mh. Chem. im Druck.
- ²²⁾ A. J. Parker, V. Gutmann, U. Mayer, R. Schmid, J. Org. Chem. im Druck.
- ²³⁾ V. Gutmann, „Chemische Funktionslehre“, Springer Verlag Wien, New York, 1971.
- ²⁴⁾ V. Gutmann und R. Schmid, Coord. Chem. Revs. **12**, 263 (1974).
- ²⁵⁾ V. Gutmann, G. Gritzner und K. Danksagmüller, Inorg. Chim. Acta **17**, 81 (1976).
- ²⁶⁾ V. Gutmann, Coord. Chem. Revs. **18**, 225 (1976).
- ²⁷⁾ S. Smith, A. Fainberg und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 618 (1961).
- ²⁸⁾ J. Gazo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabesova, J. Kohout, H. Langfelderova, M. Melnik, M. Serator und F. Valach, Coord. Chem. Revs. **19**, 253 (1976).

- ²⁹⁾ V. Gutmann und H. Mayer, Structure and Bonding **31**, 49 (1976).
³⁰⁾ W. Horill und H. Noller, Z. phys. Chem. (n. F.) **100**, 155 (1976).
³¹⁾ G. Kortüm, J. Vogel und W. Braun, Angew. Chem. **70**, 651 (1958).
³²⁾ T. DePlanta, R. Ghez und F. Piuz, Helv. chim. Acta **37** 74 (1964).
³³⁾ R. Niedermayer, Kristall und Technik **5**, 263 (1970).

Tabelle 1.
Donor und Akzeptorzahlen einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	DN	AN
Essigsäure	–	52.9
Aceton (AC)	17.0	12.5
Acetonitril	14.1	19.3
Acetylchlorid	0.7	–
Benzol	–	8.2
Benzonitril (BN)	11.9	15.5
Benzoylchlorid	2.3	–
Tetrachlorkohlenstoff	–	8.6
Chloroform	–	23.1
Diäthyläther	19.2	3.9
Dichloroäthylencarbonat	3.2	16.7
Diglym	≈ 24.0	10.2
Dimethylacetamid (DMA)	27.3	13.6
Dimethylformamid (DMF)	24.0	16.0
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29.8	19.3
Dioxan	14.8	10.8
Äthanol	19.0	37.1
Äthylensulfit (ES)	15.3	–
Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)	38.8	10.6
Methanol	20.0	41.3
Nitrobenzol	4.4	14.8
Nitromethan	2.7	20.5
Propanol	18.0	33.5
Propylencarbonat (PDC)	15.1	18.3
Pyridin (py)	33.1	14.2
Tetrahydrofuran	20.0	8.0
Tributylphosphat	23.7	–
Wasser	18	54.8